

SL 63-95445, Apr. 26, 1983, SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL HAVING IMPROVED LIGHTFASTNESS OF DYE IMAGE; SHUICHI SUGITA, et al., GO3C 7*38; GO3C 7*26

63-95445

L3: 8 of 14

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve lightfastness of magenta dye image, without generating auxiliary absorption due to a formed magenta dye by incorporating at least one of a specific magenta coupler and at least one of a specific compd. to the titled material.

CONSTITUTION: The titled material comprises at least one of the magenta coupler shown by formula I and at least one of the compd. shown by formula II. In formula I, Z is a nonmetal atomic group necessary for forming a nitrogen contg. heterocyclic ring, X is hydrogen atom or a group capable of releasing by reacting with an oxidant of a color developing agent, R is hydrogen atom or a substituent. In formula II, R_{sub.1} is alkyl, cycloalkyl, alkenyl, aryl or arylsulfonyl group, etc., R_{sub.2} is a group capable of substituting to a benzene ring, (m) is an integer of 0.approx.4, A is a nonmetal atomic group necessary for forming a 5.approx.8 membered ring

63-95445

L3: 8 of 14

together with nitrogen atom. Thus, the lightfastness of magenta dye image is improved.

⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-95445

⑬ Int.Cl.¹G 03 C 7/38
7/26

識別記号

厅内整理番号

7915-2H

⑭ 公開 昭和63年(1988)4月26日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全20頁)

⑮ 発明の名称 色素画像の光堅牢性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料

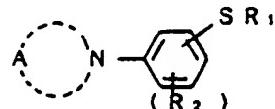
⑯ 特 願 昭61-241742

⑰ 出 願 昭61(1986)10月11日

⑮ 発明者	杉田 修一	東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑮ 発明者	吉本 真里	東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑮ 発明者	島田 尚子	東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑮ 発明者	金子 豊	東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑮ 発明者	仲川 敏	東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑯ 出願人	コニカ株式会社	東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
⑰ 代理人	弁理士 市之瀬 宮夫	

明細書

一般式 [I]



[式中、R₁はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基、アシル基、有機炭化水素基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表わし、R₂はベンゼン環に置換可能な基を表わす。]は0~4の整数を表わす。]が2以上のとき、R₂は同一であっても異なってもよく、R₂同志で環を形成してもよい。R₂は-SR₁と環を形成してもよい。

Aは複素環子とともにらないし8員環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。]

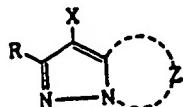
1. 発明の名称

色素画像の光堅牢性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料

2. 特許請求の範囲

下記一般式 [M-I] で表わされるマゼンタカブラーの少なくとも1つおよび下記一般式 [I] で表わされる化合物の少なくとも1つを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式 [M-I]



[式中、Zは含銀環複素環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、該Zにより形成される環は置換基を有してもよい。]

Xは水素原子または発色現像主義の酸化体との反応により離脱しうる基を表わす。

またRは水素原子または置換基を表わす。]

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は形成される色素画像が熱や光に対して安定で、しかもステインの発生が防止されたハロゲン化銀写真感光材料に関する。

〔発明の背景〕

ハロゲン化銀写真感光材料より得られる色素画
像は、長時間光に曝されても、高湿、高湿下に保
存されても変色しないことが望まれ、また、ハ
ロゲン化銀写真感光材料の未発色部が光や熱用で
変色（以下、Y-ステインと称する）しないもの
が望まれている。

マゼンタ色素画像形成用のカブラーとしては例
えばピラソロン、ピラソロベンズイミダゾール、
ピラソロトリアゾールまたはインダゾロン系カブ
ラーが知られている。

しかしながら、マゼンタカブラーの場合、未発
色部の過熱によるY-ステイン、色素画像部の光
による褪色がイエローカブラー・シアンカブラー
に比べて極めて大きくしばしば問題となっている。

マゼンタ色素を形成するために広く使用されて
いるカブラーは、1, 2-ピラソロ-5-オン類
である。この1, 2-ピラソロ-5-オン類のマ
ゼンタカブラーから形成される色素は550nm付近
の主吸収以外に、430nm付近の副吸収を有してい
ることが大きな問題であり、これを解決するため

ブラー、リサーチディスクロージャーN0.24,628
に記載の1H-ピラソロ[1, 5-c]-1, 2,
3-トリアゾール型カブラー、特開昭59-162548
号、リサーチ・ディスクロージャーN0.24,531に
記載の1H-イミダゾ[1, 2-b]-ピラゾ
ル型カブラー、特開昭60-43659号、リサーチ・テ
ィスクロージャーN0.24,230記載の1H-ピラソ
ロ[1, 5-b]ピラゾール型カブラー、特開昭
60-33552号、リサーチ・ディスクロージャー
N0.24,220記載の1H-ピラソロ[1, 5-d]
テトラゾール型カブラー等のマゼンタカブラーが
提案されている。これらの内、1H-ピラソロ
[5, 1-c]-1, 2, 4-トリアゾール型カ
ブラー、1H-ピラソロ[1, 5-b]-1, 2,
4-トリアゾール型カブラー、1H-ピラソロ
[1, 5-c]-1, 2, 3-トリアゾール型カ
ブラー、1H-イミダゾ[1, 2-b]ピラゾ
ル型カブラー、1H-ピラソロ[1, 5-d]ピ
ラゾール型カブラーおよび1H-ピラソロ[1,
5-d]テトラゾール型カブラーから形成される

に種々の研究がなされてきた。

例えば米国特許2,343,703号、英國特許第1,0
59,994号等に記載されている1, 2-ピラソロ-
5-オン類の3位にアニリノ基を有するマゼンタ
カブラーは上記副吸収が小さく、特にプリント用
カラー画像を得るために有用である。

しかし、上記マゼンタカブラーは、画像保存性、
特に光に対する色素画像の堅牢性が著しく劣って
おり、未発色部のY-ステインが大きいという欠
点を有している。

上記マゼンタカブラーの430nm付近の副吸収を
減少させるための別の手段として、英國特許1,0
47,612号に記載されているピラソロベンズイミダ
ゾール類、米国特許3,770,447号に記載のインダ
ゾロン類、また同3,725,067号、英國特許1,252
,418号、同1,334,515号に記載の1H-ピラソロ
[5, 1-c]-1, 2, 4-トリアゾール型カ
ブラー、特開昭59-171956号、リサーチ・ディス
クロージャーN0.24,531に記載の1H-ピラソロ
[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール型カ

色素は、430nm付近の副吸収が前記の3位にアニ
リノ基を有する1, 2-ピラソロ-5-オン類か
ら形成される色素に比べて著しく小さく色再現上
好ましく、さらに、光、熱、湿度に対する未発色
部のY-ステインの発生も極めて小さく好ましい
利点を有するものである。

しかしながら、これらのカブラーから形成され
るアゾメチニン色素の光に対する堅牢性は著しく低
く、その上、前記色素は光により変色し易く、特
にプリント用ハロゲン化銀カラー写真感光材料の
性能を著しく損なうものである。

また、特開昭59-125732号には、1H-ピラソ
ロ[5, 1-c]-1, 2, 4-トリアゾール型
マゼンタカブラーに、フェノール系化合物、また
は、フェニルエーテル系化合物を併用することに
より、1H-ピラソロ[5, 1-c]-1, 2,
4-トリアゾール型マゼンタカブラーから得られ
るマゼンタ色素画像の光に対する堅牢性を改良す
る技術が提案されている。しかし上記技術におい
ても、前記マゼンタ色素画像の光に対する褪色を

防止するには未だ十分とはいえず、しかも光に対する変色を防止することはほとんど不可能であることが認められた。

また、特開昭61-72245号には、ピラゾロアゾール型マゼンタカブラーに、アミン系化合物を併用することにより、ピラゾロアゾール型マゼンタカブラーより得られるマゼンタ色素顔料の光に対する褪色を防止すると同時に、光に対する変色を防止する技術が示されている。

上記技術においては、確かにマゼンタ色素顔料の光に対する変色を防止する効果は著しいものがあるが、光に対する褪色を防止する効果は未だ不十分であり、より一層の改良が望まれている。

[発明の目的]

本発明の第1の目的は、形成されるマゼンタ色素の調吸収がなく、マゼンタ色素顔料の光に対する堅牢性が著しく改良されたハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

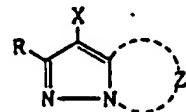
本発明の第2の目的は、光、温度に対して未発色部のY-ステインの発生が防止されたハロゲン

化銀写真感光材料を提供することにある。

[発明の構成]

本発明の上記目的は、ハロゲン化銀写真感光材料に下記一般式 [M-I] で表わされるマゼンタカブラーの少なくとも1つおよび下記一般式 [I] で表わされる化合物の少なくとも1つを含有せしめることによって達成される。

一般式 [M-I]



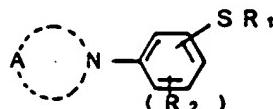
式中、Zは含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、該Zにより形成される環は置換基を有してもよい。

Xは水素原子または発色現像主葉の酸化体との反応により縮脱しうる基を表わす。

またRは水素原子または置換基を表わす。

以下余白

一般式 [I]



式中、R₁はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基、アシル基、有機炭化水素基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表わし、R₂はベンゼン環に置換可能な基を表わす。nは0~4の整数を表わす。nが2以上のとき、R₂は同一であっても異なってもよく、R₂同士で環を形成してもよい。R₂は-SR₁と環を形成してもよい。

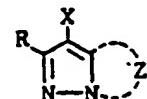
Aは窒素原子とともに5ないし8員環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。

以下余白

[発明の具体的構成]

本発明に係る前記一般式 [M-I]

一般式 [II-I]



で表わされるマゼンタカブラーにおいて、Zは含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、該Zにより形成される環は置換基を有してもよい。

Xは水素原子又は発色現像主葉の酸化体との反応により縮脱しうる基を表わす。

又Rは水素原子又は置換基を表わす。

Rの表わす置換基としては特に制限はないが、代表的には、アルキル、アリール、アニリノ、アシルアミノ、スルホンアミド、アルキルチオ、アリールチオ、アルケニル、シクロアルキル等の各基が挙げられるが、この他にハロゲン原子及びシクロアルケニル、アルキニル、ヘテロ環、スルホニル、スルフィニル、ホスホニル、アシル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、アルコキシ、

アリールオキシ、ヘテロ環オキシ、シロキシ、アシルオキシ、カルバモイルオキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミド、クレイト、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、ヘテロ環チオの各基、ならびにスピロ化合物残基、有機炭化水素化合物残基等も挙げられる。

Rで表わされるアルキル基としては、炭素数1～32のものが好ましく、直鎖でも分岐でもよい。

Rで表わされるアリール基としては、フェニル基が好ましい。

Rで表わされるアシルアミノ基としては、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基等が挙げられる。

Rで表わされるスルホンアミド基としては、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基等が挙げられる。

Rで表わされるアルキルチオ基、アリールチオ基におけるアルキル成分、アリール成分は上記R

イル基、アリールスルファモイル基等；

アシルオキシ基としてはアルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基等；

カルバモイルオキシ基としてはアルキルカルバモイルオキシ基、アリールカルバモイルオキシ基等；

クレイト基としてはアルキルクレイト基、アリールクレイト基等；

スルファモイルアミノ基としてはアルキルスルファモイルアミノ基、アリールスルファモイルアミノ基等；

ヘテロ環基としては5～7員のものが好ましく、具体的には2-フリル基、2-チエニル基、2-ヒリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基等；

ヘテロ環オキシ基としては5～7員のヘテロ環を有するものが好ましく、例えば3;4,5,8-テトラヒドロピラニル-2-オキシ基、1-ブニルテトラゾール-5-オキシ基等；

ヘテロ環チオ基としては、5～7員のヘテロ環チオ基が好ましく、例えば2-ヒリグルチオ基、

で表わされるアルキル基、アリール基が挙げられる。

Rで表わされるアルケニル基としては、炭素数2～32のもの、シクロアルキル基としては炭素数3～12、特に5～7のものが好ましく、アルケニル基は直鎖でも分岐でもよい。

Rで表わされるシクロアルケニル基としては、炭素数3～12、特に5～7のものが好ましい。

Rで表わされるスルホニル基としてはアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等；

スルフィニル基としてはアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基等；

ホスホニル基としてはアルキルホスホニル基、アルコキシホスホニル基、アリールオキシホスホニル基、アリールホスホニル基等；

アシル基としてはアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等；

カルバモイル基としてはアルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基等；

スルファモイル基としてはアルキルスルファモ

2-ベンゾチアゾリルチオ基、2,4-ジフェニキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ基等；

シコキシ基としてはトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、クメチルアチルシロキシ基等；

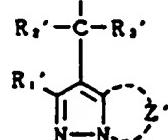
イミド基としてはコハク酸イミド基、3-ヘプタデシルコハク酸イミド基、フタルイミド基、グルタルイミド基等；

スピロ化合物残基としてはスピロ[3.3]ヘプタン-1-イル等；

有機炭化水素化合物残基としてはビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル、トリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカン-1-イル、7,7-ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル等が挙げられる。

Xの表わす発色現像主義の顔化体との反応により離脱しうる基としては、例えばヘロゲン原子（塩素原子、臭素原子、フッ素原子等）及びアルコキシ、アリールオキシ、ヘテロ環オキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、アルコキシカルボ

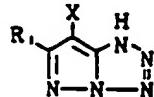
ニルオキシ、アリールオキシカルボニル、アルキルオキサリルオキシ、アルコキシオキサリルオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、ヘテロ環チオ、アルキルオキシチオカルボニルチオ、アシルアミノ、スルホンアミド、N原子で結合した含窒素ヘテロ環、アルキルオキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、カルボキシル、



(R_1' は前記Rと同様であり、 Z' は前記Zと同様であり、 R_1' 及び R_2' は水素原子、アリール基、アルキル基又はヘテロ環基を表わす。) 等の各基が挙げられるが、好ましくはハロゲン原子、特に塩素原子である。

又Z又はZ' により形成される含窒素複素環としては、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環又はテトラゾール環等が挙げられ、前記環が有してもよい置換基としては前記Rについて

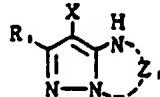
一般式 [M-VI]



前記一般式 [M-II] ~ [M-VI] において R_1 ~ R_4 及びXは前記R及びXと同様である。

又、一般式 [M-I] の中でも好ましいのは、下記一般式 [M-VII] で表わされるものである。

一般式 [M-VII]



式中 R_1 , X及び Z , は一般式 [M-I] における R , X及びZと同様である。

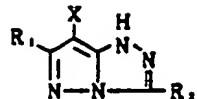
前記一般式 [M-II] ~ [M-VII] で表わされるマゼンタカブラーの中で特に好ましいものは一般式 [M-II] で表わされるマゼンタカブラーである。

前記複素環上の置換基R及び R_1 として最も好ましいのは、下記一般式 [M-VIII] により表わされるものである。

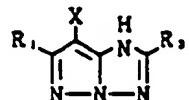
述べたものが挙げられる。

一般式 [M-I] で表わされるものは更に具体的には例えば下記一般式 [M-III] ~ [M-VIII] により表わされる。

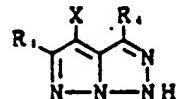
一般式 [M-III]



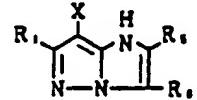
一般式 [M-IV]



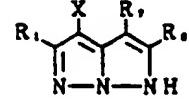
一般式 [M-V]



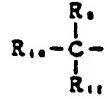
一般式 [M-VI]



一般式 [M-VII]



一般式 [M-VIII]



式中 R_1 , R_2 及び R_{11} はそれぞれ前記Rと同様である。

又、前記 R_1 , R_2 及び R_{11} の中の2つ例えば R_1 と R_{11} は結合して飽和又は不飽和の環(例えばシクロアルカン、シクロアルケン、ヘテロ環)を形成してもよく、更に該環に R_{12} が結合して有機炭化水素化合物を構成してもよい。

一般式 [M-VIII] の中でも好ましいのは、

(i) R_1 ~ R_{11} の中の少なくとも2つがアルキル基の場合、(ii) R_1 ~ R_{11} の中の1つ例えば R_{11} が水素原子であって、他の2つ R_1 と R_{12} が結合して根元炭素原子と共にシクロアルキルを形成する場合、である。

更に(i)の中でも好ましいのは、 R_1 ~ R_{11} の中の2つがアルキル基であって、他の1つが水素原子又はアルキル基の場合である。

又、一般式 [M-I] におけるZにより形成さ

れる環及び一級式 [M-I] における Z₁ により形成される環が有してもよい置換基、並びに一級式 [M-II] ~ [M-V] における R₁ ~ R₆ としては下記一級式 [M-X] で表わされるものが好ましい。

一級式 [M-X]



式中 R' はアルキレン基を、R² はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表わす。

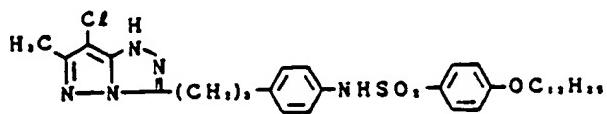
R' で示されるアルキレン基は好ましくは置換部分の炭素数が 2 以上、より好ましくは 3 ないし 6 であり、置換、分岐を問わない。

R² で示されるシクロアルキル基としては 5 ~ 6 品のものが好ましい。

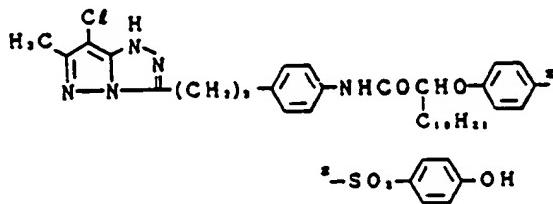
以下に本発明に係る化合物の代表的具体例を示す。

以降略

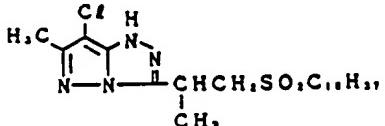
1



2



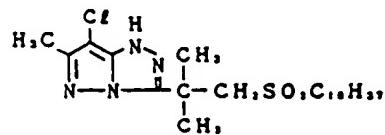
3



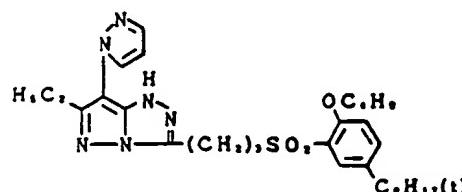
4



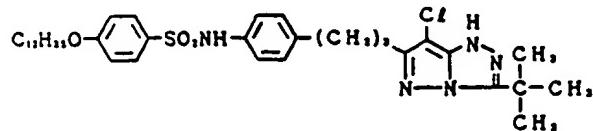
5



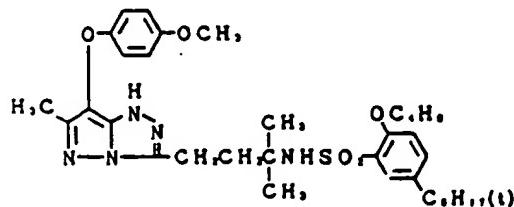
6



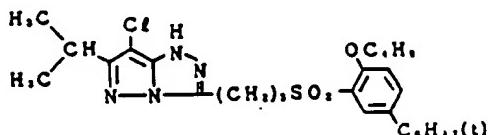
7



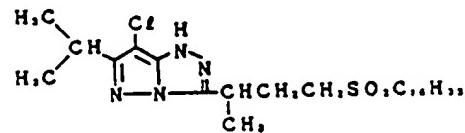
8



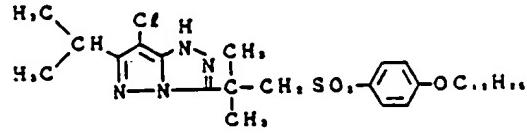
9



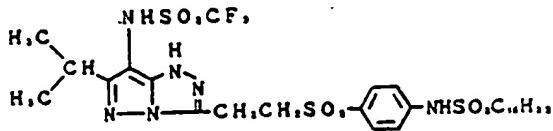
10



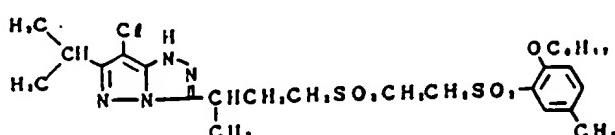
11



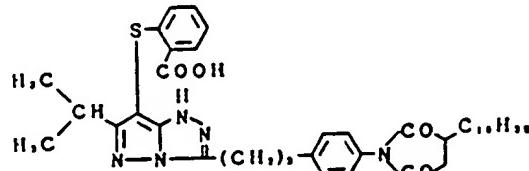
12



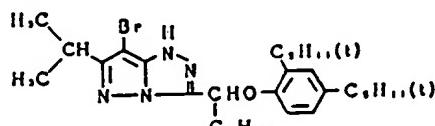
13



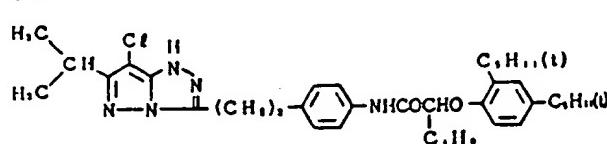
14



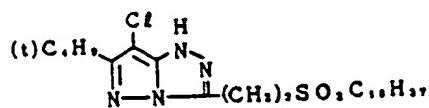
15



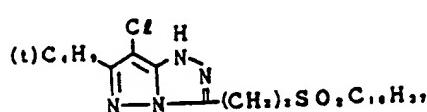
16



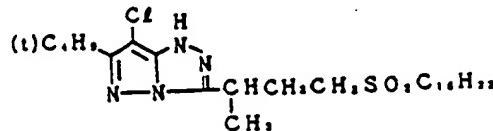
21



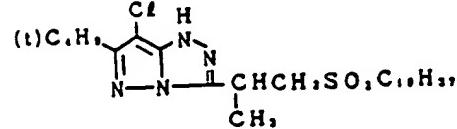
22



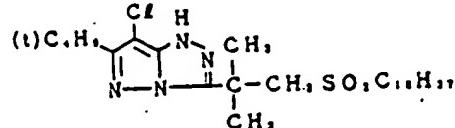
23



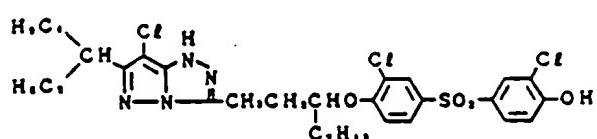
24



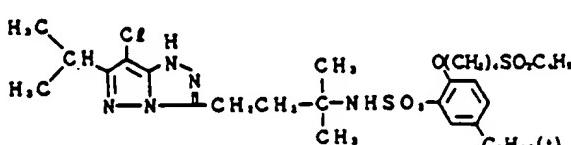
25



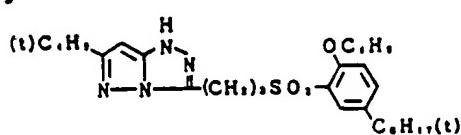
17



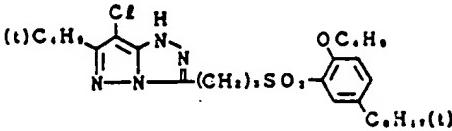
18



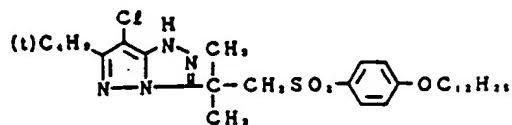
19



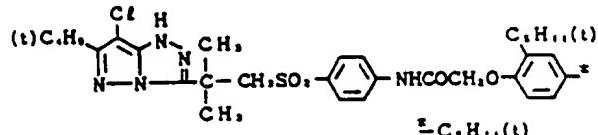
20



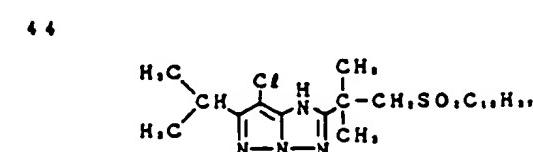
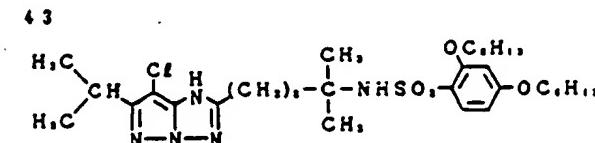
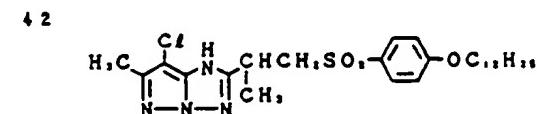
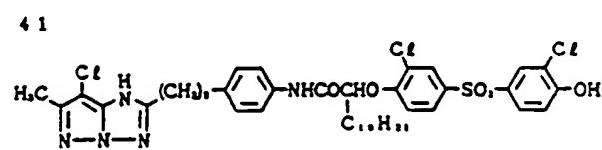
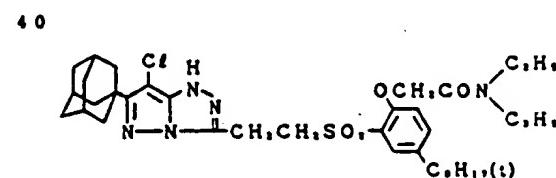
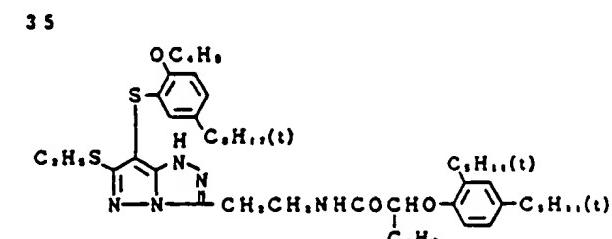
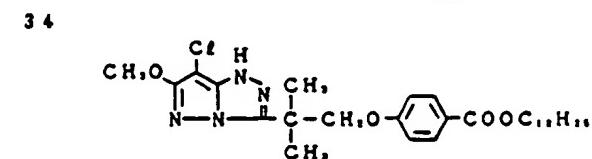
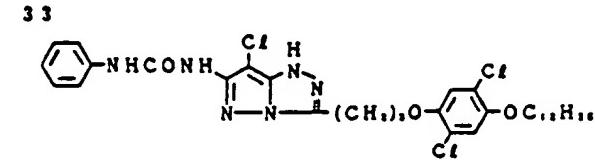
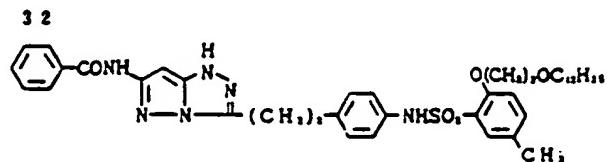
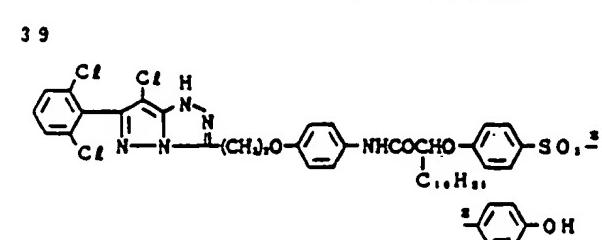
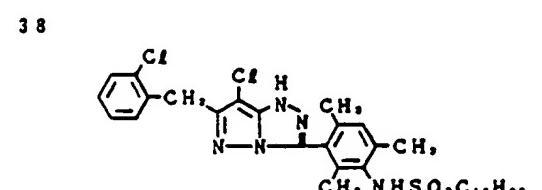
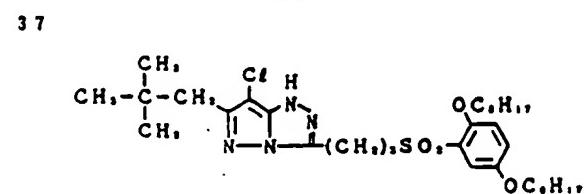
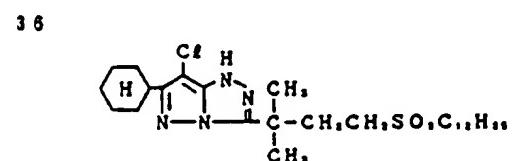
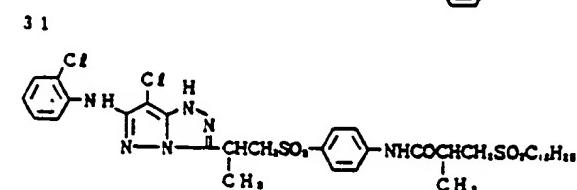
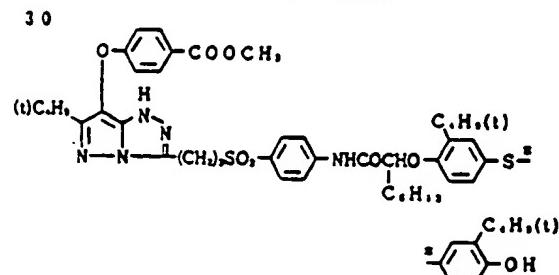
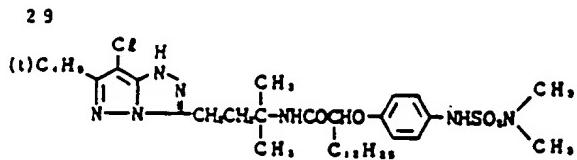
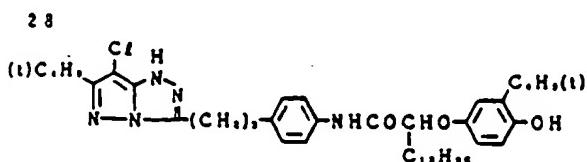
26

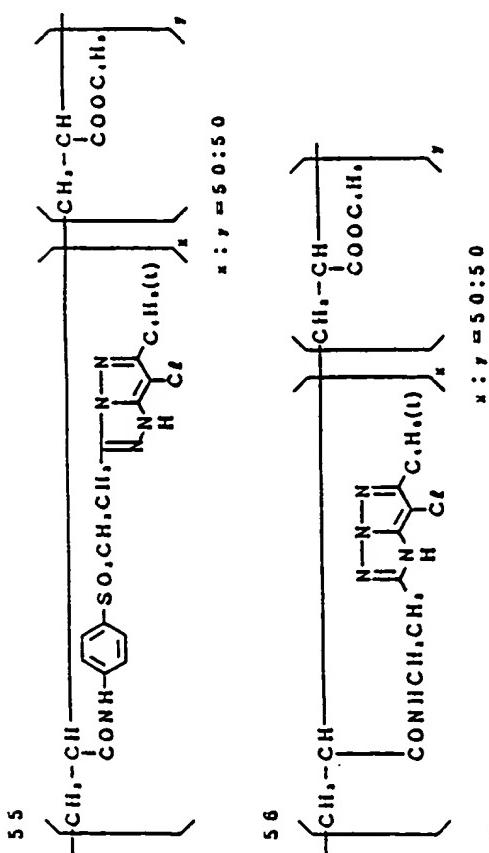
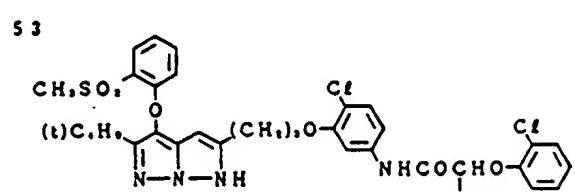
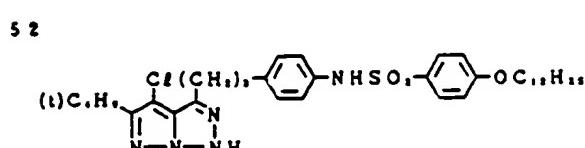
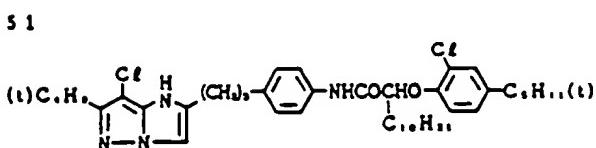
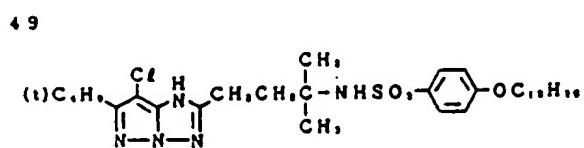
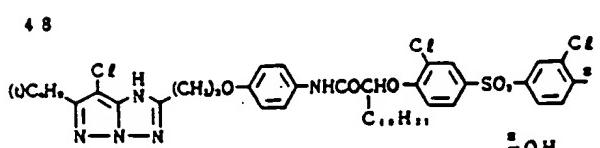
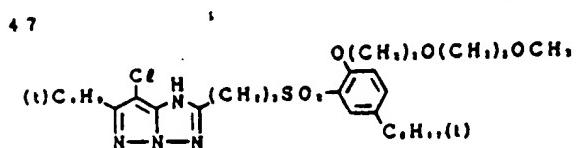
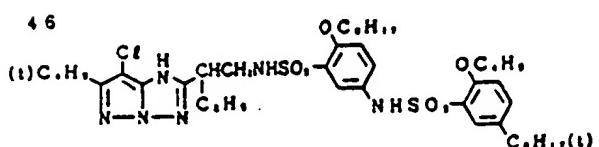
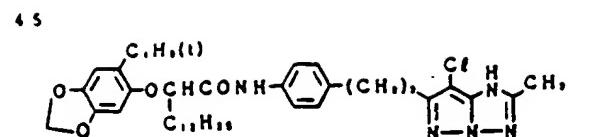


27



以上余白





以上の本発明に係るマゼンタカブラーの代表的
具体例の他に、本発明に係るマゼンタカブラーの
具体例としては特願昭61-9791号明細書の第66
頁～122頁に記載されている化合物の中でNo.1
～4、6、8～17、19～24、26～43、
45～59、61～104、106～121、123～
162、164～223で示されるマゼンタカブラーを
挙げることができる。

以下余白

前記一般式 [M-1] で表わされるマゼンタカブラー（以下、本発明のマゼンタカブラーといふ）はジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイアティ（Journal of the Chemical Society），パーキン（Perkin）I (1977), 2047~2052, 米国特許 3,725,067号、特開昭59-99437号、昭58-62045号、昭59-162548号、昭59-171956号、昭60-33552号、昭60-43659号、昭60-172982号及び昭60-190779号等を参考にして当業者ならば容易に合成することができる。

本発明のマゼンタカブラーは通常ハロゲン化銀 1モル当たり 1×10^{-3} モル~1モル、好ましくは 1×10^{-2} モル~ 8×10^{-1} モルの範囲で用いることができる。

また本発明のマゼンタカブラーは他の種類のマゼンタカブラーと併用することもできる。

本発明者等は、既往検討の結果、本発明の一般式 [M-I] で表わされるマゼンタカブラーと共に、本発明の一般式 [I] で表わされる化合物の少なくとも一つを併用した場合、本発明のマゼン

タカブラーから得られるマゼンタ色素画廊の光に対する安定性が飛躍的に向上する事を見い出したのである。

以後、特に断わりのない限り本発明に係る前記一般式 [I] で示される化合物は、本発明に係るマゼンタ色素画廊安定化剤と称する。

本発明に係るマゼンタカブラーと併せて用いられる本発明に係るマゼンタ色素画廊安定化剤はマゼンタ色素画廊の光による退色防止効果を有している。

一般式 [I] で表わされる化合物について説明する。

一般式 [I] において、R₁ で表わされるアルキル基は炭素数 1~24 の直鎖または分岐鎖のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、1-ブチル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基、1-オクチル基、ベンジル基等）が好ましい。

R₁ で表わされるシクロアルキル基は炭素数 5~24 のシクロアルキル基（例えばシクロベンチ

ル基、シクロヘキシル基等）が好ましい。

R₁ で表わされるアルケニル基は炭素数 3~24 のアルケニル基（例えばアリル基、2,4-ペンテジエニル基等）が好ましい。

R₁ で表わされるアリール基としては例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

R₁ で表わされる複素環基としては例えばビリジル基、イミダゾリル基、チアゾリル基等が挙げられる。

R₁ で表わされるアシル基としては例えばアセチル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

R₁ で表わされる有機炭化水素基としては例えばビシクロ[2.2.1]ヘプチル基等が挙げられる。

R₁ で表わされるアルキルスルホニル基としては例えばドデシルスルホニル基、ヘキサデシルスルホニル基等が挙げられ、アリールスルホニル基としては例えばフェニルスルホニル基等が挙げられる。

R₁ で表わされるこれらの各基はさらに置換基

を有するものも含み、例えばアルキル基の置換基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリール基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アミノ基、アリールアミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基等が挙げられ、アルキル基以外の R₁ で表わされる基の置換基としては上記の置換基及びアルキル基が挙げられる。

R₁ として好ましいものはアルキル基である。

R₂ はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基（例えばアルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基等）、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基（例えばアルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基等）、ウレイド基（例えばアルキルウレイド基、アリールウレイド基等）、スルファモ

イル基（例えばアルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基等）、アミノ基（置換アミノ基を含む）、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、シアノ基又はカルボキシル基を表わすが、これらのうちR₂として好ましいものはハログン原子、アルキル基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基である。R₂で表わされる基はさらに置換基を有してもよい。

■は0～4の整数を表わすが、好ましくは0～2である。■が2以上のときは、R₂は同一であつても異なってもよく、R₂同士で環を形成してもよい。またR₂は-SR₁と結合して環を形成してもよい。

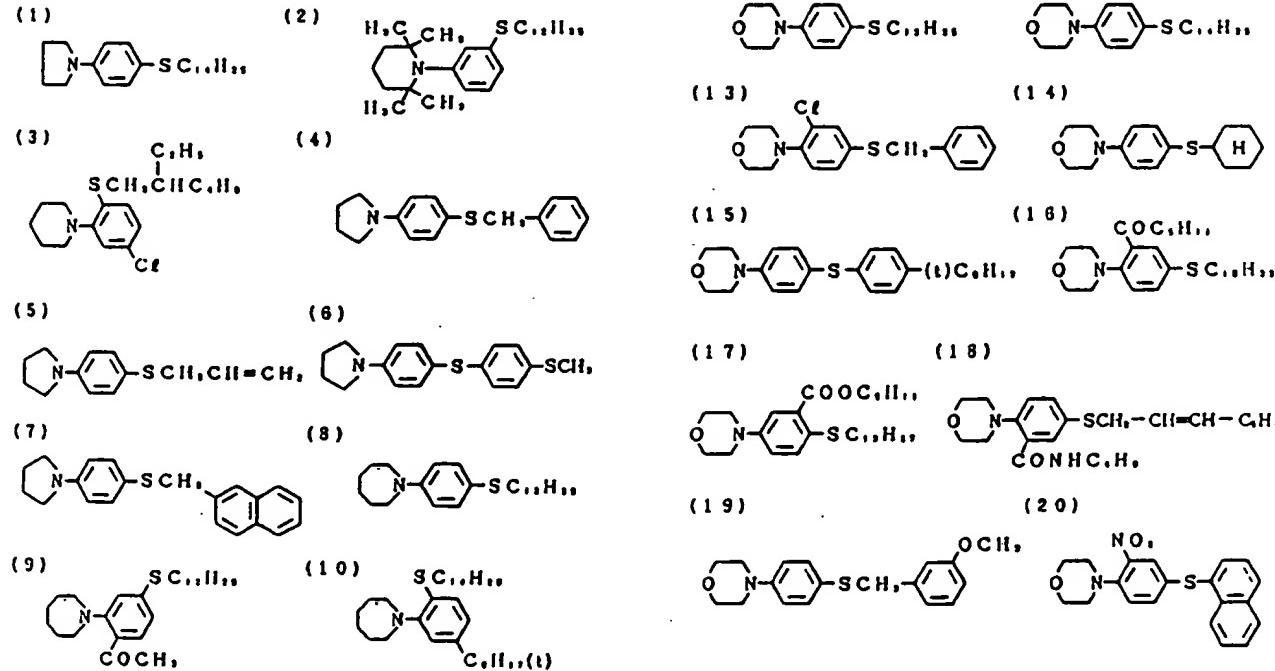
Aにより形成されるらないし8員環としては、例えばピロリジン、ピペリジン、ピペラフラン、モルホリン、ピリジン等が挙げられる。これらの環は置換基を有するものも含み、置換基の例としては、前記したR₁で表わされる基の置換基の例と同様なものを挙げることができる。

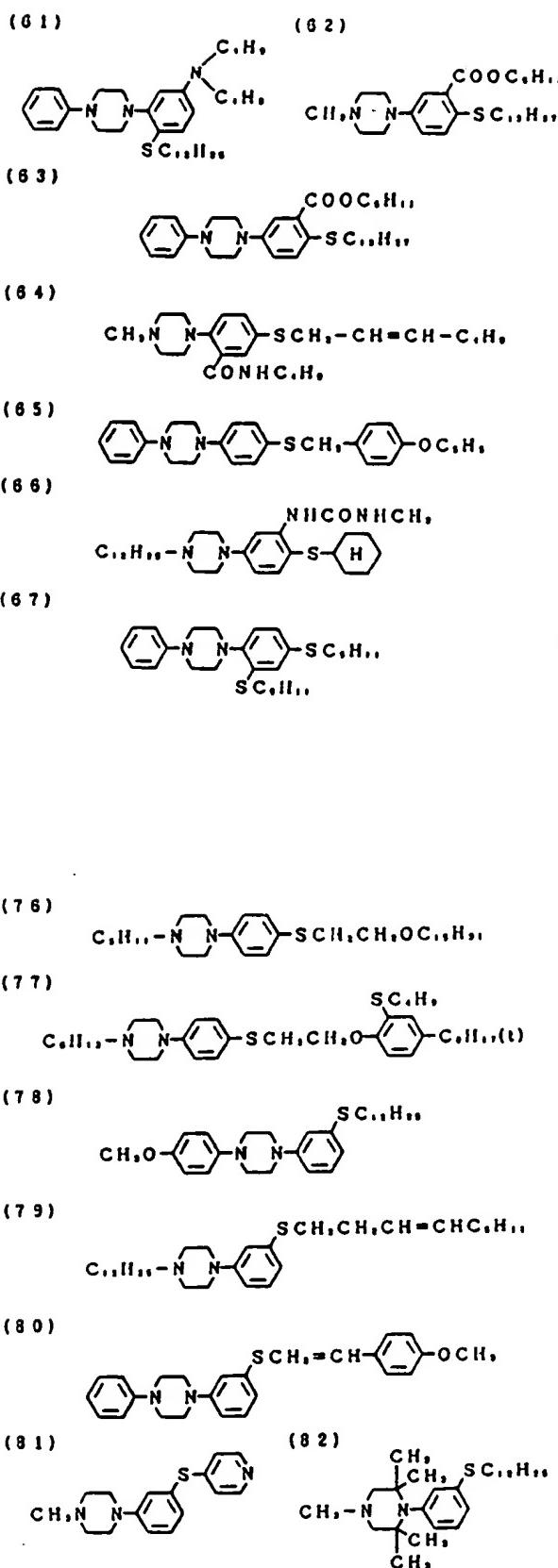
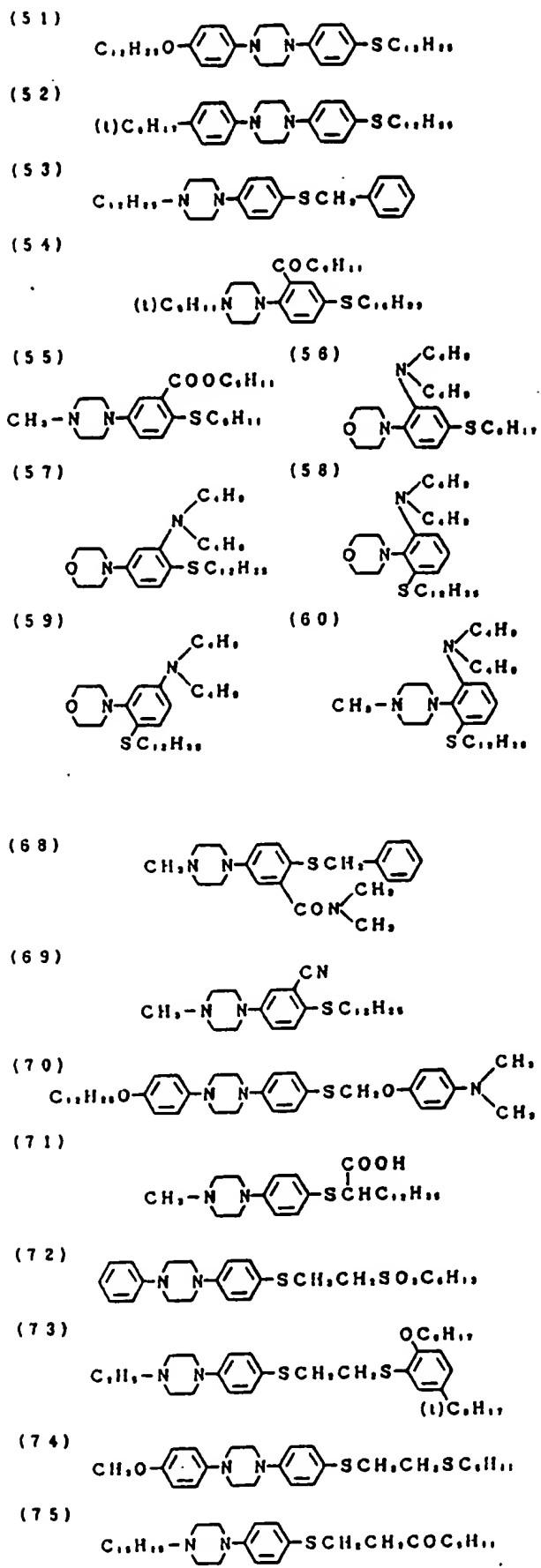
-SR₁はA-N-に対して任意の位置にあることができるが、好ましくはパラ位である。

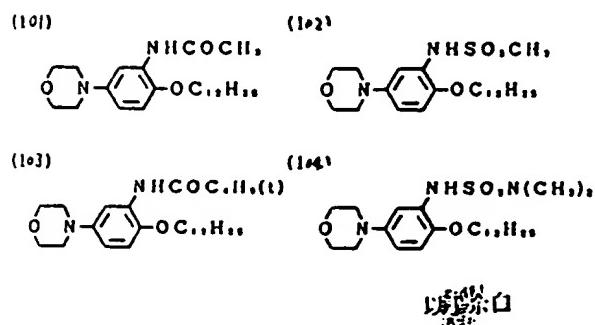
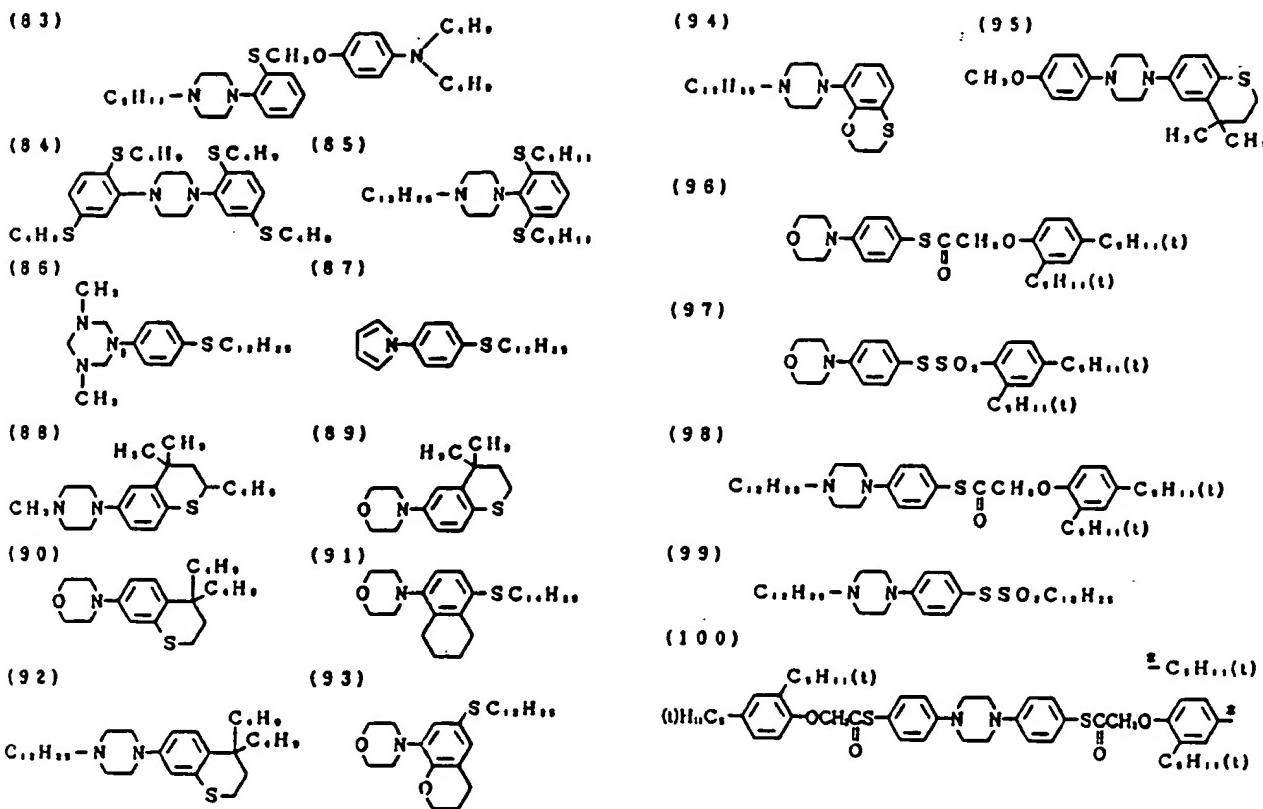
以下に一般式 [I] で表わされる本発明のマゼンタ色素画像安定化剤の代表例を示すが、これらに限定されるものではない。

発明者
佐々木

<例示化合物>







以下に本発明のマゼンタ色素遮光安定化剤の代表的な合成例を示す。

合成例1【例示化合物(1)の合成】

エタノール200ccに炭酸カリウム15.4gと1,4-ジアブロムアタン21.6gを添加し、空気搅拌下、D-オートラデシルチオアニリン32.1gを10分間で加えた。この反応液を20時間還流した後、滤過し、エタノールを減圧除去した。これに酢酸エチル200ccを加え水洗を3回行なった。酢酸エチルを減圧除去したのち残渣をカラムクロマトグラフィーにかけ無色の結晶18.0gを得た。

この物質をFDマススペクトル及びNMRで固定したところ例示化合物(1)と同一のものであることが確認された。

合成例2【例示化合物(11)の合成】

エタノール200ccに炭酸カリウム15.4gとビス(クロロエチル)エーテル14.3gを添加し、空気搅拌下、D-オードデシルチオアニリン29.3gを10分間で加えた。この反応液を20時間還流した後、滤過しエタノールを減圧除去した。これに酢酸エチ

チル200ccを加え、水洗を3回行なった。溶媒エチルを減圧除去したのち残渣をカラムクロマトグラフィーにかけ無色の結晶17.0gを得た。

この物質をFDマススペクトル及びNMRで同定したところ例示化合物(11)と同一のものであることが確認された。

本発明のマゼンタ色素画像安定化剤の使用量は、本発明のマゼンタカプラーに対して5～300モル%が好ましく、より好ましくは10～200モル%である。

本発明のマゼンタカプラーと本発明のマゼンタ色素画像安定化剤は同一層中で用いられるのが好ましいが、該カプラーが存在する層に隣接する層中に該安定化剤を用いててもよい。

本発明のマゼンタカプラー、本発明のマゼンタ色素画像安定化剤等の親水性化合物は、固体分散法、ラテックス分散法、水中油滴型乳化分散法等種々の方法を用いてハロゲン化銀写真感光材料へ混入することができる。例えば水中油滴型乳化分散法は、マゼンタカプラー等の親水性添加物を通じて。

このフェノール系化合物もしくはフェニルエーテル系化合物を併用する場合は、本発明のマゼンタ色素画像安定化剤に対して200モル%以下が好ましく、より好ましくは140モル%以下の量で使用することである。

通常の前記フェノール系化合物及びフェニルエーテル系化合物を前記本発明のマゼンタ色素画像安定化剤と併用した場合は、併用による相乗効果が認められる場合もある。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、例えばカラーのネガ及びポジフィルム、ならびにカラー印画紙などに適用することができるが、とりわけ直接露賞用に供されるカラー印画紙に適用した場合に本発明の効果が有効に發揮される。

このカラー印画紙をはじめとする本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、單色用のものでも多色用のものでも良い。多色用ハロゲン化銀写真感光材料の場合には、染色染色再現を行うために、通常は写真用カプラーとして、マゼンタ、イエロー、及びシアンの各カプラーを含有するハロゲン化銀

常、沸点約150℃以上の高沸点有機溶媒に、必要に応じ低沸点、及び／または水溶性有機溶媒を併用して溶解し、セラチン水溶液などの親水性バイオレーター中に界面活性剤を用いて乳化分散した後、目的とする親水性コロイド層中に添加すればよい。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料においては、本発明のマゼンタ色素画像安定化剤の他に更に特開昭61-188344号明細書の第106～120頁に記載されているマゼンタ色素画像安定化剤、即ち、同明細書の一般式[XII]で表わされるフェノール系化合物およびフェニルエーテル系化合物を併用することもできる。

以下、本発明のマゼンタ色素画像安定化剤に併用して好ましいフェノール系化合物およびフェニルエーテル系化合物の具体例を示す。

以下参考

乳剤層ならびに非感光性層が支持体上に適宜の層数及び層順で積層した構造を有しているが、該層数及び層順は選択性徳、使用目的によって適宜変更しても良い。

イエロー・カプラーとしては、ベンゾイルアセトアニリド系及びビパロイルアセトアニリド系化合物などを用いることができる。その具体例は米国特許2,875,057号、同3,265,508号、同3,408,194号、同3,551,155号、同3,582,322号、同3,725,072号、同3,891,445号、西独特許1,547,868号、西独出願公開2,219,917号、同2,261,361号、同2,414,006号、英國特許1,425,020号、特公昭51-10783号、特開昭47-26133号、同48-73147号、同51-102636号、同50-6341号、同50-123342号、同50-130442号、同51-21827号、同50-87650号、同52-82424号、同52-115219号などに記載されたものである。

シアン・カプラーとしては、フェノール系化合物、ナフトール系化合物などを用いることができる。その具体例は、米国特許2,369,929号、同2,434

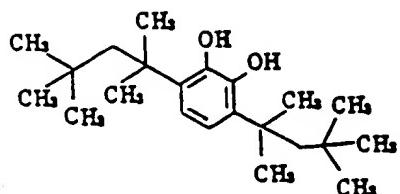
.272号、同 2,474,293号、同 2,521,908号、同 2,895,826号、同 3,034,892号、同 3,311,476号、同 3,458,315号、同 3,478,563号、同 3,583,971号、同 3,591,383号、同 3,767,411号、同 4,004,929号、西独特許出願(OLS) 2,414,830号、同 2,454,329号、特開昭48-59838号、同 51-26034号、同 48-5055号、同 51-146828号、同 52-69824号、同 52-90932号などに記載のものである。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられるハロゲン化銀乳剤(以下本発明のハロゲン化銀乳剤という。)には、ハロゲン化銀として臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀、塩臭化銀、及び塩化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものを用いることが出来る。

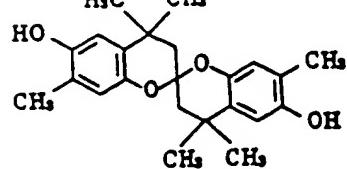
本発明のハロゲン化銀乳剤は、硫黄増感法、セレン増感法、還元増感法、貴金属増感法などにより化学増感される。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、写真業界において、増感色素として知られている色素を用いて、所望の波長域に光学的に増感できる。

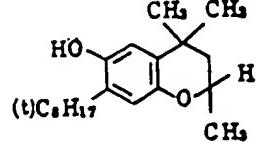
PH - 1



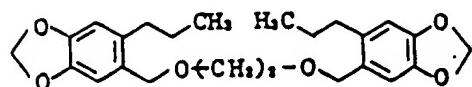
PH - 2



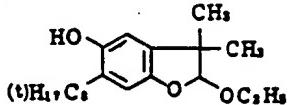
PH - 3



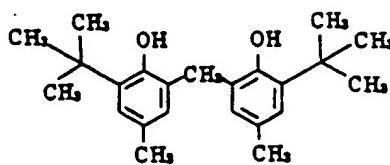
PH - 4



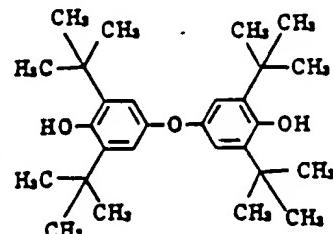
PH - 5



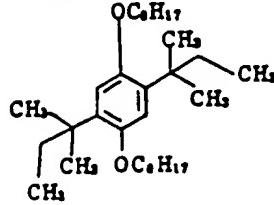
PH - 6



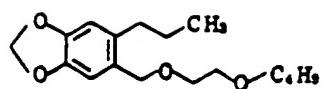
PH - 7



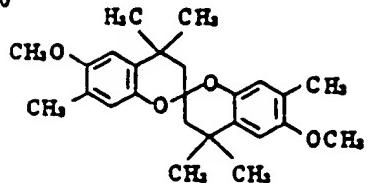
PH - 8



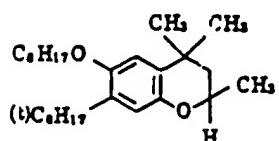
PH - 9



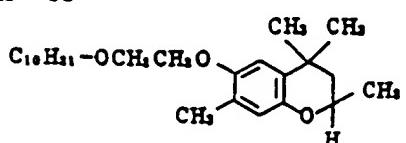
PH - 10



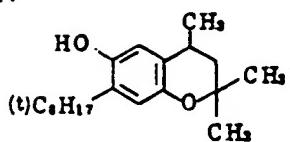
PH - 11



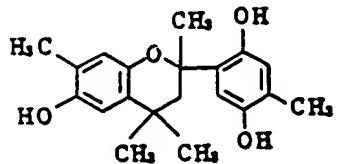
PH - 12



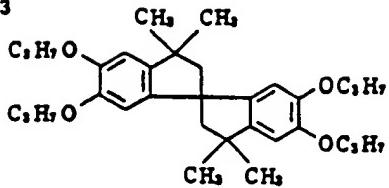
PH - 17



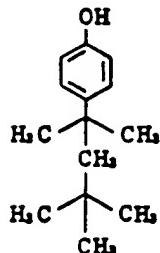
PH - 18

塗料用白
マゼンタ

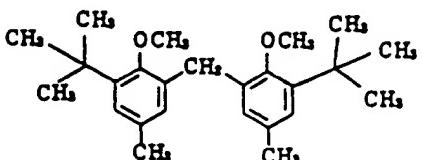
PH - 13



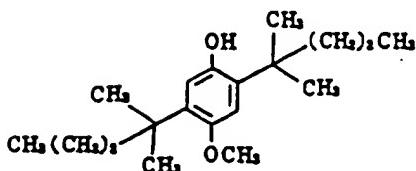
PH - 14



PH - 15



PH - 16



【発明の具体的実施例】

以下実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明の実施の態様がこれにより限定されるものではない。

実施例 1

ポリエチレンで両面ラミネートされた紙支持体上に、ゼラチン（15.0mg/100cm²）、下記に示すマゼンタカプラー（1）（6.0mg/100cm²）を2.5-ジ-tert-オクチルハイドロキノン（0.8mg/100cm²）と共にクアチルフタレート（5.0mg/100cm²）に溶解し乳化分散した後、塩素化銀乳剤（臭化銀80モル%、塗布量3.8mg/100cm²）と混合し塗布、乾燥して試料1を得た。

上記試料1にマゼンタ色素画像安定化剤として、比較化合物-1をマゼンタカプラーと等モル添加した試料2を得た。

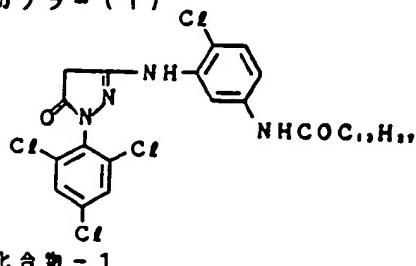
上記試料1に本発明のマゼンタ画像安定化剤11をカプラーと等モル添加して試料3を得た。

上記試料1のマゼンタカプラーを本発明のマゼンタカプラー例示No.9、20、46（塗布量

量 2.3mg / 100cm²) に、それぞれ代えた以外は同様にして試料 No. 4, 7, 10 を得た。

上記試料 4, 7, 10 において、それぞれ前記マゼンタ色素の安定化剤として比較化合物 - 1 をカプラーと等モル添加してそれぞれ試料 5, 8, 11 を得、更に比較化合物 - 1 に代えて、本発明のマゼンタ色素の安定化剤 11 をカプラーと等モル添加してそれぞれ試料 6, 9, 12 を得た。

比較カプラー (1)



以下染白

[染白定着液]

チオ硫酸アンモニウム	120 g
メタ或亜硫酸ナトリウム	15 g
無水亜硫酸ナトリウム	3 g
EDTA 第 2 鉄アンモニウム塩	65 g
水を加えて 12 とし、pH を 6.7 ~ 6.8 に調整。	

上記で処理された試料 1 ~ 10 を濃度計 (小西六写真工業株式会社製 KD-7R 型) を用いて濃度を以下の条件で測定した。

上記各処理液試料をキセノンフェードメーターに 14 日間照射し、色素画像の耐光性と未発色部の Y-S ティンを調べる一方、各試料を 60°C, 80% RH の高温、高湿の雰囲気下に 14 日間放置し、色素画像の耐湿性と未発色部の Y-S ティンを調べた、得られた結果を第 1 表に示す。

但し、色素画像の耐光性、耐湿性の各項目の評価は以下の通りである。

[留存率]

初期度 1.0 に対する耐光、耐湿試験後の色素残留パーセント。

上記で得た試料を常法に従って光学機を通して露光後、次の工程で処理を行った。

【処理工序】	【処理温度】	【処理時間】
発色現象	33°C	3分30秒
漂白定着	33°C	1分30秒
水洗	33°C	3分
乾燥	50~80°C	2分

各処理液の成分は以下の通りである。

[発色現像液]

ベンズルアルコール	12ml
ジエチレングリコール	10ml
炭酸カリウム	25 g
臭化ナトリウム	0.6 g
無水亜硫酸ナトリウム	2.0 g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.5 g
N-エチル-N-β-メタンスルホン	
アミドエチル-3-メチル-4-	
アミノアニリン硫酸塩	4.5 g
水を加えて 12 とし、NaOH により pH 10.2 に調整。	

[Y-S]

耐光、耐湿試験後の Y-S ティンの濃度から、耐光、耐湿試験前の Y-S ティンの濃度を差し引いた値。

第 1 表

試料番号	カプラー	色素画像 安定化剤	耐光性		耐湿性	
			残存率	Y-S	残存率	Y-S
1(比較)	比較カプラー (1)	-	35%	0.60	88%	0.53
2(比較)	比較カプラー (1)	比較化合物 - 1	37	0.59	89	0.56
3(比較)	比較カプラー (1)	11	43	0.55	95	0.54
4(比較)	9	-	22	0.06	100	0.07
5(比較)	9	比較化合物 - 1	60	0.11	102	0.08
6(本発明)	9	11	76	0.05	101	0.06
7(比較)	20	-	30	0.06	102	0.06
8(比較)	20	比較化合物 - 1	69	0.08	100	0.07
9(本発明)	20	11	79	0.05	98	0.06
10(比較)	46	-	15	0.08	100	0.09
11(比較)	46	比較化合物 - 1	53	0.11	97	0.10
12(本発明)	46	11	70	0.06	101	0.08

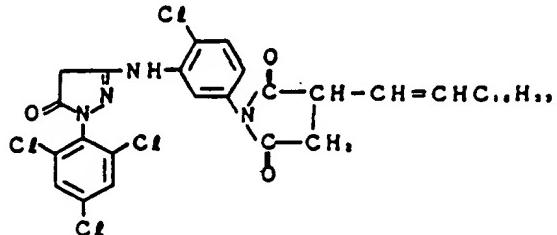
第1表から明らかなように、本発明のカプラーを使用して作製された試料4, 7, 10は従来の4当量型の3-アニリノ-5-ピラゾロン型カプラーを使用して作成された試料1に比べ、耐光、耐熱試験でY-ステインが極めて発生しにくいことがわかるが、光により容易に褪色してしまうことがわかる。試料5, 8, 11は、本発明のカプラーに比較化合物-1を併用して作製された試料であるが、これにより確かに光による色素画像の褪色は改良されるが耐光試験でのY-ステインを改良することはできない。

一方、本発明のカプラーと色素画像安定化剤を用いて作製された試料6, 9, 12では、光、熱、湿度に対する耐性試験で色素画像の褪色が小さく、また未発色部のY-ステインもほとんど発生しないことがわかる。これは従来の4当量型の3-アニリノ-5-ピラゾロン型カプラーと比較または本発明の色素画像安定化剤とのいずれの組み合わせ(試料2, 3)でも出来なかったことである。

実施例2

カプラーとマゼンタ色素画像安定化剤を第2表に示す組み合わせで、実施例1と全く同じように述べし、試料13~28を作製した。試料13~28を実施例1に記載された方法で処理した。更にこれらの試料を実施例1と同様に耐光性試験を施して第2表に示す結果を得た。

比較カプラー(2)

名前
以示
白

第2表

試料番号	カプラー	色素画像 安定化剤	耐光性	
			残存率	YS
13(比較)	比較カプラー(2)	11	48	0.54
14(比較)	比較カプラー(2)	47	44	0.52
15(比較)	比較カプラー	PH-8	60	0.55
16(比較)	比較カプラー	PH-10	61	0.61
17(比較)	18	PH-8	54	0.13
18(比較)	18	PH-10	58	0.14
19(比較)	29	PH-8	62	0.16
20(比較)	29	PH-10	63	0.15
21(本発明)	18	1	72	0.07
22(本発明)	18	11	76	0.06
23(本発明)	29	11	75	0.05
24(本発明)	29	47	74	0.06
25(本発明)	29	43	70	0.07
26(本発明)	29	11	82	0.08
		PH-8		
27(本発明)	29	11	84	0.10
		PH-10		
28(本発明)	29	11	84	0.11
		PH-13		

(第2表において、試料26, 27および28にはモル比で1:1とPH化合物を2:1の割合で用い、色素画像安定化剤の總量は他の試料に用いた色素画像安定化剤と同じモル数である。)

第2表から明らかなように、従来から用いられている、4当量型の3-アニリノ-5-ピラゾロン型カプラーに本発明のマゼンタ色素画像安定化剤を併用した場合(試料13, 14)及び本発明のカプラーに従来よく用いられているマゼンタ色素画像安定化剤を併用した場合(試料17, 18, 19, 20)では、耐光試験での褪色、未発色部のY-ステインを改良することはできず、本発明のカプラーと本発明のマゼンタ色素画像安定化剤を併用することによりはじめて前記した改良項目をすべてを達成できることがわかる。

また、本発明のカプラーに本発明の色素画像安定化剤及び従来の色素画像安定化剤を併用した場合(試料26, 27, 28)では、耐光試験でのY-ステインは若干増加するが残存率においては併用による相乗効果が明らかに認められる。

実施例3

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体上に、下記の各層を支持体側から順次塗設し、多色用ハロゲン化銀写真感光材料を作成し、試料29を得た。

第1層：青感性ハロゲン化銀乳剤層

イエロー・カプラーとして2-ビパロイル-α-(2,4-ジオキソ-1-ベンズルイミダゾリジン-3-イル)-2-クロロ-5-[α -(2,4-ジ-(アミルフェノキシ)アチルアミド]アセトアニリドを6.6mg/100cm²、青感性堿臭化銀乳剤(臭化銀85モル%含有)を基に換算して3.2mg/100cm²、クープチルフタレートを3.5mg/100cm²、及びゼラチンを13.5mg/100cm²の塗布付量となるように塗設した。

第2層：中間層

2,5-クーリーオクチルハイドロキノンを0.5mg/100cm²、クープチルフタレートを0.5mg/100cm²及びゼラチンを9.0mg/100cm²となる様に塗設した。

ンを11.5mg/100cm²となる様に塗設した。

第6層：中間層

第4層と同じ。

第7層：保護層

ゼラチンを8.0mg/100cm²となる様に塗設した。上記試料29において、第3層に本発明のマゼンタ色素画像安定化剤を第3表に示すような割合で添加し、重複試料30～38を作成し、実施例1と同様に露光し、処理した後、耐光試験(キセノンフェードメータに20日間照射した)を行った。結果を併せて第3表に示した。

第3表

試料番号	色素画像 安定化剤	添加量 モル%/カプラー	マゼンタ色素 画像耐光現存率
29(比較)	-	-	21%
30(本発明)	1	50	48
31(本発明)	1	100	64
32(本発明)	1	150	79
33(本発明)	11	50	54
34(本発明)	11	100	68
35(本発明)	11	150	84
36(本発明)	47	50	51
37(本発明)	47	100	66
38(本発明)	47	150	82

第3層：青感性ハロゲン化銀乳剤層

前記マゼンタカプラー例示No.25を3.5mg/100cm²、青感性堿臭化銀乳剤(臭化銀80モル%含有)を基に換算して2.5mg/100cm²、クープチルフタレートを3.0mg/100cm²、及びゼラチンを12.0mg/100cm²となる様に塗設した。

第4層：中間層

紫外線吸収剤の2-(2-ヒドロキシ-3-sec-アチル-5-t-ブチルフェニル)ベンゾトリシアソールを2.5mg/100cm²、クープチルフタレートを3.0mg/100cm²、2,5-クーリーオクチルハイドロキノンを0.5mg/100cm²及びゼラチン12.0mg/100cm²となる様に塗設した。

第5層：赤感性ハロゲン化銀乳剤層

シアンカプラーとして2-[α -(2,4-ジ-(1-ペンチルフェノキシ)アタンアミド]-4,6-ジクロロ-5-エチルフェノールを4.2mg/100cm²、赤感性堿臭化銀乳剤(臭化銀80モル%含有)を基に換算して3.0mg/100cm²、トリクリルフォスフェートを3.5mg/100cm²及びゼラチ

この結果から、本発明の色素画像安定化剤は、本発明のマゼンタカプラーの色素画像安定化に有効であり、その結果は添加量を増す程大きくなる。さらに、本発明の試料ではマゼンタ色素の褪色が極めて小さく、全体のカラー写真感光材料としてのイエロー、シアンのカプラーとでカラーバランスが良く、色再現性の極めて良好なものであることがわかる。

また、試料31における本発明の色素画像安定剤1を、5、13、15、25、28、53、56、73、86、88、91、101、102にそれぞれ置きかえて同様に試験した結果、いずれの試料もマゼンタ色素の褪色が極めて小さく全体のカラー写真材料としてのカラーバランスが良く、色再現性が良好であり、本発明の色素画像安定剤が有効に作用していることがわかった。

特許出願人 小西六写真工業株式会社

代理人弁理士 市之瀬 宮夫
元治